

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—131096

⑩ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 M 3/24  
F 01 K 25/00

識別記号

府内整理番号  
2115—4H  
6826—3G

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ ランキンサイクル用作動流体

大阪市西区西道頓堀通 5—4—  
1

⑪ 特願 昭54—39208  
⑫ 出願 昭54(1979)3月30日  
⑬ 発明者 遠上尚徳  
吹田市垂水町1—32—4  
⑭ 発明者 青海秀樹

⑮ 出願人 ダイキン工業株式会社  
大阪市北区梅田1丁目12番39号  
新阪急ビル  
⑯ 代理人 弁理士 三枝英二 外1名

明細書

発明の名称 ランキンサイクル用作動流体

特許請求の範囲

① パーフルオロブタン、1・ハイドロ・ヘブタフルオロプロパン、1.4・ジハイドロ・オクタフルオロブタン、1・ハイドロ・ノナフルオロブタン、1・パーフルオロベンタン、1.6・パーフルオロベンタン、1.6・パーフルオロジメチルエチルアミン、パーフルオロメチルジエチルアミン、パーフルオロ・1.3・ジメチルシクロブタン、1・パーフルオロヘキサン、1.6・パーフルオロヘキサン、パーフルオロジプロピルエーテル、パーフルオロ・N・メチルモルフォリン、1・クロロ・4・ハイドロ・オクタフルオロブタン、1.4・ジ

クロロ・1・ハイドロ・ヘブタフルオロブタン、  
パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ・  
2・メチル・オトロハイドロビラン、2.5・ジ  
ハイドロ・パーフルオロヘキサン、パーフルオ  
ロトリエチルアミン、1・ハイドロ・パーフル  
オロヘキサン、1.6・ジハイドロパーフルオロ  
ヘキサン、パーフルオロ・1・ヘブタン、パ  
ーフルオロジエチルプロピルアミン及び2・クロ  
ロ・5・ハイドロ・パーフルオロヘキサンより  
なる群から選ばれた少くとも1種のポリフッ素  
化有機化合物からなることを特徴とするランキ  
ンサイクル用作動流体。

発明の詳細な説明

本発明はランキンサイクル用の新規な作動流体  
に関する。

ランキンサイクルに使用される作動流体としては、従来水が使用され水蒸気機関として古くから実用されて来た。しかしながら水は凝固点が高く、蒸気密度が小さいため、その使用範囲が限定され、特に低温熱源を使用する場合は設備が大きくなり効率を低下する。これ以外に水蒸気は断熱膨張すると水滴を生じ膨張機を傷め、このため水蒸気を用いたサイクルでは膨張機に入る水蒸気を過熱しなければならない。

このような作動流体としての水の欠点を改善するものとして、多くの有機作動流体が提案されているが、多くのものは可燃性である等の欠点を有し、いまだ充分な実用性を有するものは得られていない。例えば特開昭48-29688号に示されているトリクロロジフルオロベンゼンの異性体

-3-

の混合物は沸点が203°Cと高く、水に比べて膨張機は大きいものを必要とする。又特開昭47-17677号に示されているトリクロロトリフルオロベンゼン異性体混合物も同じように水より沸点が高く膨張機の大きなものが必要である。現在ランキンサイクルに多く用いられているのは発電用の水蒸気タービンでありこれらは効率を高めるべく高圧高過熱水蒸気を用いており、この用途では効率面から水蒸気に及ぶものではない。

ここに必要とされている作動流体は、産業排熱、温泉、太陽熱利用等の従来利用されていなかつた比較的低温の熱源使用を目的としたランキンサイクル用の作動流体である。これら低温熱源の温度は殆んどが100~300°Cであり、水を作動流体として用いたときは、水蒸気を過熱しなければ

-4-

ならないこと及び出力に比べて膨張機が非常に大きくなる等の欠点があり、水の使用は経済的に成立しない。このため、ランキンサイクルで過熱蒸気を必要とせず、且つ出力に比べ膨張機が小さい作動流体が低温熱源の有効利用に必要とされるのである。

本発明は斯かる低温熱源利用に優れた性能を發揮する新規なランキンサイクル用作動流体を提供するものである。

即ち、本発明は下記の化合物よりなる群から選ばれた少くとも1種のポリフッ素化有機化合物からなるランキンサイクル用作動流体に関する。

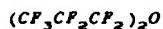
1. パーフルオロブタン  $C_4F_{10}$
2. 1・ハイドロ・ヘプタフルオロブロパン  $H(CF_2)_3F$

-5-

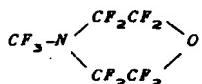
3. 1,4・ジハイドロ・オクタフルオロブタン  $H(CF_2)_4H$
  4. 1・ハイドロ・ノナフルオロブタン  $H(CF_2)_4F$
  5. \*\*・パーカルオロベンタン  $--C_5F_{12}$
  6. iso・パーカルオロベンタン  $iso-C_5F_{12}$
  7. \*\*・パーカルオロベンタン  $--iso-C_5F_{12}$
  8. パーカルオロジメチルエチルアミン  $(CF_3)_2N C_2F_5$
  9. パーカルオロメチルジエチルアミン  $(CF_3CF_2)_2NCF_3$
  10. パーカルオロ・1,3・ジメチルシクロブタン
- $$\begin{array}{c}
 CF_3 \\
 | \\
 CF - CF_2 \\
 | \quad | \\
 F_2C - CF \\
 | \\
 CF_3
 \end{array}$$
11. \*\*・パーカルオロヘキサン  $--C_6F_{14}$
  12. iso・パーカルオロヘキサン  $iso-C_6F_{14}$

-6-

## 13. パーフルオロジプロピルエーテル



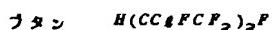
## 14. パーフルオロ-N-メチルモルフォリン



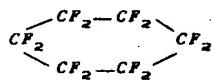
## 15. 1・クロロ・4・ハイドロ・オクタフルオロブタ



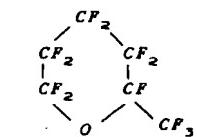
## 16. 1,4・ジクロロ・1・ハイドロ・ヘプタフルオロ



## 17. パーフルオロシクロヘキサン



## 18. パーフルオロ・2・メチル・テトラハイドロビラン



## 19. 2,5・ジハイドロ・パーフルオロヘキサン

20. パーフルオロトリエチルアミン  $(CF_3CF_2)_3N$ 

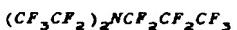
## 21. 1・ハイドロ・パーフルオロヘキサン



## 22. 1,6・ジハイドロ・パーフルオロヘキサン

23. パーフルオロ-2-ヘプタン  $n-C_7F_{16}$ 

## 24. パーフルオロジエチルプロピルアミン



## 25. 2・クロロ・5・ハイドロ・パーフルオロヘキサ



-7-

-8-

作動流体のランキンサイクル特性を検討するには一般に  $T-S$  線図（温度-エントロピー線図）が用いられる。今、水を作動流体とした  $T-S$  線図でのランキンサイクルは第1図の如くなる。第1図において、①は加熱された水蒸気の膨張機入口の状態、②は膨張機内で断熱膨張（等エントロピー変化）した膨張機出口の状態、③は換熱機凝縮液化し凝縮器を出、液ポンプ入口の状態、④は液ポンプで加圧された状態であり、④-①は加熱器内で蒸発加熱される状態である。

これに対し、有機物では一般的に飽和ガスの温度による変化が等エントロピーに近く本発明に係る上記の如き有機化合物を作動流体とした  $T-S$  線図でのランキンサイクルは第2図の如くなる。図における①ないし④は第1図におけると同様で

ある。第2図からわかるように、膨張機入口で作動流体は加熱を必要とせず、そのため加熱用の蒸発器は沸騰効果等を活用することにより小型化が容易である。

ランキンサイクル膨張機の出力は膨張機内での作動流体の断熱変化によるエンタルピー変化である。膨張機内のエントラルピー変化は、圧力を高くすることによりその変化量は大きくなる。即ち膨張機の出力は大きくなる。圧力を倍にすることにより、同じ大きさの膨張機では2倍の作動流体が膨張するため出力も2倍になるのである。このため、本発明の目的とする低温熱源利用のために、低沸点の作動流体が圧力を高めることができるため有利である。前記の如き100-300°Cの熱源温度では、0-約90°Cの沸点をもつ作

-9-

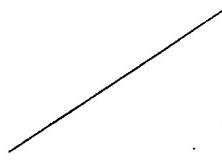
-10-

第1表

動流体が望ましい。

次に膨張機内でのエントルピー変化は、断熱温度変化により生ずるものであるから、作動流体のガス比熱（容積又はモル当り）が大きいものが膨張機の出力を大きくすることができる。

第1表に本発明に係る上記の化合物No.1-25のポリフッ素化有機化合物及び本発明外の他の有機化合物の沸点（b.p. °C）及びガス比熱（C<sub>p</sub> cal/mol）を示す。



-11-

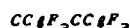
-12-

沸点範囲 (°C)	本発明のポリフッ素化 有機化合物			本発明外の有機化合物		
	化合物 No.	b.p. °C	C <sub>p</sub>	化合物 No.	b.p. °C	C <sub>p</sub>
60-80	20	70	66.3	109	69	37.9
	21	71	60.5	110	69	41.6
	22	75	59.2	111	72	31.8
80-100	23	82	69.7	112	89.6	41.8
	24	93	74.9	113	99	43.7
	25	90	62.4			

註：本発明外の有機化合物

101 ハ・ブタン  $n-C_4H_{10}$

102 1.1・ジクロロ・テトラフルオロエタン

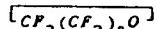


103 パーフルオロシクロヘキサン



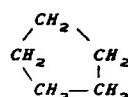
104 ハ・ヘキサン  $n-C_6H_{14}$

105 パーフルオロテトラハイドロビラン



106 ジエチルエーテル  $(CH_3CH_2)_2O$

107 シクロヘキサン

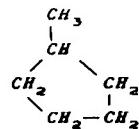


108 ジエチルアミン  $(CH_3CH_2)_2NH$

109 ハ・ヘキサン  $n-C_6H_{14}$

110 イソプロピルエーテル  $((CH_3)_2CH)_2O$

111 メチルシクロヘキサン



112 トリエチルアミン  $(CH_3CH_2)_3N$

-13-

-14-

第1表に示されるように、同一沸点範囲で比較すると本発明に係る1-25のポリフッ素化有機化合物は本発明外の101-113の化合物に比べて比熱が大きく從つてランキンサイクルでの膨張機出力が大きい特徴を有している。また本発明に係るポリフッ素化有機化合物は、通常の炭化水素に比べて不燃性であり、且つ毒性も小さく熱安定性も良く、これらの特徴はランキンサイクル用作動流体として好ましいものである。

ランキンサイクル機器の設計製作において機器の耐圧がその製作技術、材質及びコスト上で大きな因子となる。しかし作動流体の圧力はそのランキンサイクルの出力と相関があり機器の耐圧が定まれば許容される最も高い圧力の作動流体を用い

-15-

特開昭55-131096(5)

ることが最良である。この作動流体の圧力は沸点により示すことが可能であり、沸点の低い作動流体は圧力が高い。この沸点及び圧力とランキンサイクル出力の関係、並びにさきに述べたガス比熱と出力との関係を考えると、ランキンサイクルでは機器耐圧に許容される最低の沸点を持ち、ガス比熱の大きい本発明のポリフッ素化有機化合物を作動流体として用いることが最良である。第1表に示す如くポリフッ素化有機化合物を、沸点によりクラス分けして、機器耐圧より求めた許容できる最も低い沸点クラスの中で比熱の大きい作動流体を選ぶことにより大きい出力が得られる。

本発明の実施態様の一例として上記1-25のポリフッ素化有機化合物の少なくとも1種からなる作動流体を用いる、工場廃熱利用のランキンサイ

-16-

イクルにおいて、機器耐圧が10kg/cm<sup>2</sup>である場合、利用する廃温水温度及び作動流体の蒸発温度をそれぞれ第2表の如く設定するとき、第2表に示す如き沸点範囲の作動流体を選択することにより良好な結果が得られる。

第2表

廃温水温度 (°C)	作動流体の 蒸発温度 (°C)	選択すべき作動流体 の沸点範囲 (°C)
110	100	0-20
130	120	20-40
140	130	40-60
150	140	60-80
160	150	80-100

上表において廃温水温度150°C、作動流体の蒸発温度を140°Cとしたとき、沸点60-80°Cの作動流体として20、21及び22のポリフッ素

化有機化合物の何れか1種を選ぶことにより良好な結果が得られる。

## 図面の簡単な説明

第1図は水を作動流体とする温度-エントロピー線図でのランキンサイクル、第2図は本発明のポリフッ素化有機化合物を作動流体とした温度-エントロピー線図でのランキンサイクルを示す図である。

(以上)

代理人弁理士三枝英二

図 1

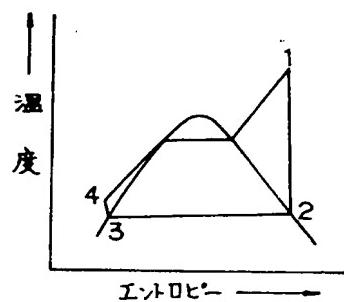


図 2

